

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5320503	A	19931203	JP 92126390	A	19920519	199403 B

Priority Applications (No Type Date): JP 92126390 A 19920519

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5320503	A	8	C08L-077/00	

Abstract (Basic): JP 5320503 A

Compsn. comprises (A) 100 pts. wt. of a crystalline polyamide resin with a m.pt. (Tm) of at least 270 deg C consisting of repeat components of formulae (I), (II), and/or (III), (B) 0.5-60 pts. wt. of a brominated polystyrene with a number average mol. wt. (Mn) of 1000-300000 and a wt. average mol. wt. (Mw) of 2000-1200000 consisting of a building block of formula (IV) prep'd from a brominated styrene monomer and (C) 1-10 pts. wt. of at least one fire retardant auxiliary of Sb2O3, sodium antimonate, SnO2, Fe oxide, ZnO and Zn borate.

In the formulae R = 6-18C aliphatic gp.; R' = 4-18C aliphatic gp. or m-phenylene; n = 5-18.

USE/ADVANTAGE - The fire retardant polyamide resin compsn have excellent heat resistance such as solder resistance and excellent melt stability without decomposition and deterioration, when melt-moulded, can give mouldings with excellent appearance and are useful in electric and electronic fields.

Dwg.0/7

Title Terms: FIRE; RETARD; POLYAMIDE; RESIN; COMPOSITION; ELECTRIC; BASED; CRYSTAL; POLYAMIDE; RESIN; BROMINATED; POLYSTYRENE; FIRE; RETARD; AUXILIARY

Derwent Class: A23; A60; E37

International Patent Class (Main): C08L-077/00

International Patent Class (Additional): C08K-003/22; C08K-003/24;

C08K-003/38; C08L-025-18; C08L-077/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-F01B1; A07-A04E; A08-F01; A10-E04; A12-E01; E31-M; E31-Q07; E35-C; E35-H; E35-U02

Plasdoc Codes (KS): 0004 0016 0039 0042 0045 0048 0051 0069 0105 0108 0111

0114 0117 0120 0123 0126 0129 0138 0141 0144 0147 0150 0153 0156 0162

0165 0168 0171 0183 0186 0189 0207 0208 0218 0222 0224 0226 0228 0332

1283 1462 2223 2224 2465 2545 2585 2600 2667 2679 2737 3174 3232

Polymer Fragment Codes (PF):

- *001* 017 02& 03& 038 040 06- 07- 08& 08- 09& 09- 10& 10- 141 15- 151 155
160 163 166 17& 17- 18& 18- 19& 19- 20& 20- 206 207 312 331 43- 44&
456 461 476 539 541 57& 604 608 623 627
- *002* 017 02& 03& 040 045 055 06- 062 07- 08& 08- 09& 09- 10& 10- 15- 17&
17- 18& 18- 19& 19- 20& 20- 312 331 43- 44& 456 461 539 541 57& 575
583 589 623 627 688
- *003* 017 045 055 062 311 312 42- 44& 575 583 589 688

Chemical Fragment Codes (M3):

- *01* A111 A351 A940 A980 C101 C108 C550 C730 C801 C802 C804 C805 C807
M411 M781 M782 M903 M904 Q130 Q621 R038 R13004-M R13004-U
- *02* A430 A940 B105 B713 B720 B803 B832 C802 C803 C804 C805 C807 M411
M781 M782 M903 M904 Q130 Q621 R038 R03130-M R03130-U
- *03* A351 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M903 M904 M910 Q130 Q621 R038 R01527-M R01527-U
- *04* A350 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M903 M904 M910 Q130 Q621 R038 R01531-M R01531-U R06013-M
R06013-U
- *05* A426 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M903 M904 M910 Q130 Q621 R038 R01508-M R01508-U R03239-M
R03239-U R04232-M R04232-U
- *06* A430 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M782 M903 M904 M910 Q130 Q621 R038 R01520-M R01520-U

Polymer Indexing (PS):

<01>

- *001* 017; D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D93 D90 D86 D87 D88 D89 D91 D92
D94 D95 F70 E21 E00; P0635-R F70; H0293; H0033 H0011; S9999 S1434;
P0691 P0635 F70
- *002* 017; B9999 B4795 B4773 B4740; B9999 B5607 B5572
- *003* 017; B9999 B4239; Q9999 Q7330-R; B9999 B4682 B4568; N9999 N6484-R
N6440; ND00; ND04; K9745-R
- *004* 017; D00 D61-R Na 1A O- 6A Sb 5A; R01527 G2482 D00 F20 O- 6A Sb 5A;
A999 A248-R; A999 A771
- *005* 017; G3270-R D00 F20 O- 6A Sn 4A G2915-R Fe 8B Tr; R01520 D00 F20
Zn 2B Tr O- 6A; R03130 D00 B- 3A O- 6A Zn 2B Tr; A999 A248-R; A999
A771

<02>

- *001* 017; G0226 G0204 G0102 G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D69 7A D19 D31
D58 D88 Br; H0000; P1741
- *002* 017; B9999 B4239; Q9999 Q7330-R; B9999 B4682 B4568; N9999 N6484-R
N6440; ND00; ND04; K9745-R

003 017; B9999 B5094 B4977 B4740

004 017; D00 D61-R Na 1A O- 6A Sb 5A; R01527 G2482 D00 F20 O- 6A Sb 5A;
A999 A248-R; A999 A771

005 017; G3270-R D00 F20 O- 6A Sn 4A G2915-R Fe 8B Tr; R01520 D00 F20
Zn 2B Tr O- 6A; R03130 D00 B- 3A O- 6A Zn 2B Tr; A999 A248-R; A999
A771

<03>

001 017; G0226 G0204 G0102 G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 D69 7A D19 D31
D58 D88 Br; H0000; A999 A782; A999 A771; A999 A248-R; P1741

002 017; B9999 B5094 B4977 B4740

Derwent Registry Numbers: 1508-U; 1520-U; 1527-U; 1531-U

Specific Compound Numbers: R13004-M; R13004-U; R03130-M; R03130-U; R01527-M
; R01527-U; R01531-M; R01531-U; R06013-M; R06013-U; R01508-M; R01508-U;
R03239-M; R03239-U; R04232-M; R04232-U; R01520-M; R01520-U

?T S6/9

6/9/1

DIALOG(R) File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011823137

WPI Acc No: 1998-240047/199821

XRAM Acc No: C98-074952

XRFX Acc No: N98-189865

Colour stable, flame retarded polyamide moulding resins - obtained by
adding zinc borate to allow longer hold-up times at the extrusion
temperature with no loss of moulding colour quality.

Patent Assignee: DU PONT DE NEMOURS & CO E I (DUPO)

Inventor: KOSHIDA R; MIYABO A

Number of Countries: 021 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9814510	A1	19980409	WO 97US16819	A	19970922	199821 B
EP 929600	A1	19990721	EP 97943434	A	19970922	199933
			WO 97US16819	A	19970922	
JP 2001501251	W	20010130	WO 97US16819	A	19970922	200110
			JP 98516604	A	19970922	

Priority Applications (No Type Date): US 9627066 A 19960930

Patent Details:

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320503

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	L Q S	9286-4 J		
C 0 8 K 3/22	K K R	7242-4 J		
3/24	K K R	7242-4 J		
3/38	K K T	7242-4 J		

// (C 0 8 L 77/00

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-126390

(22)出願日 平成4年(1992)5月19日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 村上 充

愛知県名古屋市長区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 富樫 修

愛知県名古屋市長区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 岩元 正聡

愛知県名古屋市長区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(54)【発明の名称】 難燃性ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】

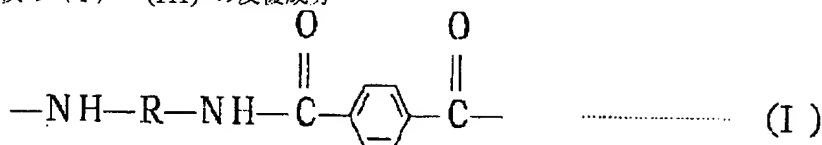
【構成】 (A) 融点(T_m)が270℃以上である結晶性ポリアミド樹脂100重量部に対し、(B)臭素化スチレンモノマから製造したポリ臭素化スチレン0.5～60重量部および(C)酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、酸化スズ、酸化鉄、酸化亜鉛、硼酸亜鉛の中から選ばれた少なくとも1種の難燃助剤1～10重量部を含有することを特徴とする難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【効果】 本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物を使用することにより、難燃性で耐熱性が優れ、表面外観の良好な成形品を得ることができるので工業的価値は大きい。

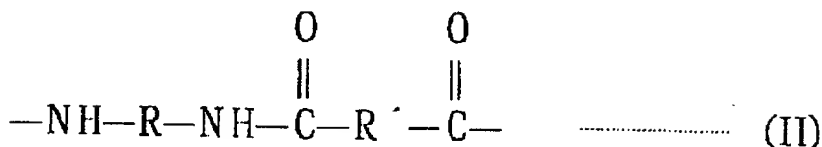
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 次の (I) ~ (III) の反復成分

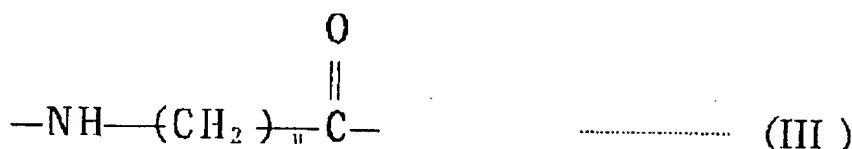
【化1】



【化2】



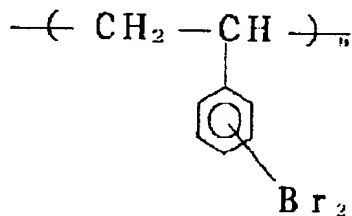
【化3】



(式中、Rは炭素数6~18の脂肪族基、R'は炭素数4~18の脂肪族基または、メタフェニレン基、nは5~18の整数を表わす。) からなり、(I) または、(I) および (II) を必須成分として含み、かつ、融点(Tm)が270℃以上である結晶性ポリアミド樹脂100重量部に対し、

(B) 臭素化スチレンモノマから製造した下記構造単位

【化4】



を主要構成成分とする数平均分子量(Mn)が $1 \times 10^3 \sim 30 \times 10^4$ 、重量平均分子量(Mw)が $2 \times 10^3 \sim 120 \times 10^4$ であるポリ臭素化スチレン0.5~60重量部および

(C) 酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、酸化スズ、酸化鉄、酸化亜鉛、硼酸亜鉛の中から選ばれた少なくとも1種の難燃助剤1~10重量部を含有することを特徴とする難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は溶融時の安定性の優れた難燃性ポリアミド樹脂組成物に関するものであり、詳しくは耐ハンダ性などの高い耐熱性を有すると共に、溶融成形時に分解、劣化のない溶融安定性良好な難燃性ポリアミド樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ヘキサメチレンテレフタラミドとヘキサメチレンジソフタラミドを共重合せしめてなる共重合ポリアミド、ヘキサメチレンテレフタラミドとヘキサメチレンジアジバミドを共重合せしめてなる共重合ポリアミド、または、ヘキサメチレンテレフタラミドとカプロアミドを共重合せしめてなる共重合ポリアミドは耐熱性および成形性が良好なことが知られている(特開昭60-163927号公報、特開昭60-206827号公報、特開昭61-159422号公報、特開昭61-283653号公報)。

【0003】 近年、電気・電子分野においては、米国のアンダーライタース・ラボラトリーズ・スタンダードUL-94規格に基づく高い難燃性が要求され、これに対し種々のハロゲン系難燃剤が提案されてきた。

【0004】 従来、ポリアミドを難燃化する方法として、他の合成樹脂同様に、有機ハロゲン化合物を配合することが知られている(特開昭48-90338号公報、特開昭51-39739号公報)。

【0005】 ポリアミドに臭素化ポリスチレンを難燃剤として配合し、さらに金属酸化物を難燃助剤として配合することは公知である(特開昭51-1403号公報、特開昭51-4703号公報、特開昭51-47044号公報)。

【0006】 また、ポリアミドと臭素化ポリフェニレンエーテルとからなる組成物(特開昭54-116054号公報)や上記のような組成物に、さらに、添加物を加えて改良しようとする試み(特開昭58-84854号公報、特開昭62-223260号公報、特開平1-138264号公報)などが提案されている。

【0007】 【発明が解決しようとする課題】 しかし、臭素化ポリスチレンを難燃剤として配合する技術もポリアミドの融点が高くなると加工温度を高くしなければならず、成形滞留時の機械的特性の低下や色調の悪化が大きくなるのが実情である(特開昭51-1403号公報、特開昭51-4703号公報、特開昭51-47044号公報)。

【0008】 同様に、トリプロモアニリン、パークロロベンタシクロデカン、デカプロモビフェニルエーテルな

どの難燃剤については、熱安定性が良好とは言えず、比較的高い温度条件で処理される押出成形、射出成形などの成形工程において、分解してしまい目的とする難燃性が得られないようになると共に、さらに成形品の物性を著しく低下させ作業環境を汚染するなど好ましくない。

【0009】また、有機ハロゲン化合物の中には燃焼時に自らが熱分解してハロゲン化水素を発生し、アミド結合の分解を促進してしまい、かえってポリアミドを易燃性にしてしまうものもある（特開昭48-90338号公報、特開昭51-39739号公報）。

【0010】一方、ガラス繊維が配合されていない時は、UL-94規格においてV-2相当の難燃性を示した成形品が、ガラス繊維を配合することにより、溶融物の落下が起こり難くなる反面、ガラス繊維が灯芯的な作用をするため、継続的に燃焼し、結果としてUL-94

規格V-2が維持できなくなる場合がある。

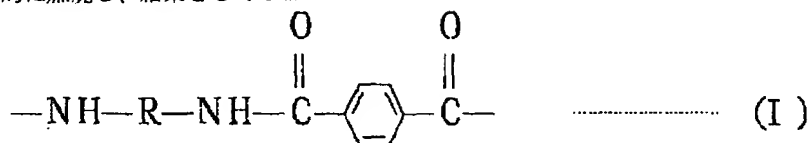
【0011】以上の状況を考慮したうえで本発明者らは、高度な耐熱性、難燃性を有し、加熱減量が極めて少なく、かつ良好な成形品外観を有する難燃性ポリアミド樹脂組成物を得るべく鋭意検討した。

【0012】

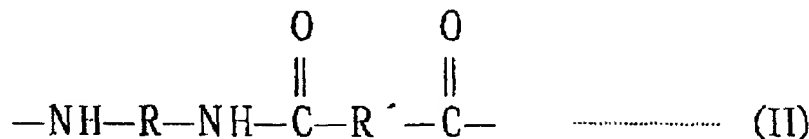
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく検討した結果、特定のポリアミドに特定の難燃剤、難燃助剤、充填剤などを組み合わせることによってすべての問題を解決できることを見だし本発明に到達した。

【0013】すなわち、本発明は(A)次の(I)~(I II)の反復成分

【化5】



【化6】

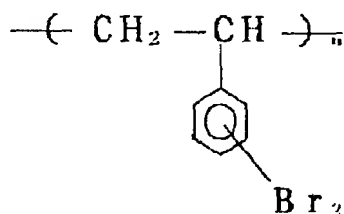


【化7】



(式中、Rは炭素数6~18の脂肪族基、R'は炭素数4~18の脂肪族基または、イソフタル基、nは5~18の整数を表わす。) かなり、(I)または、(I)および(II)を必須成分として含み、かつ、融点(T_m)が270℃以上である結晶性ポリアミド樹脂100重量部に対し、(B)臭素化スチレンモノマーから製造した下記構造単位

【化8】



を主要構成成分とする数平均分子量(M_n)が1×10³~30×10⁴、重量平均分子量(M_w)が2×10³~120×10⁴であるポリ臭素化スチレン0.5~60重量部および(C)酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、酸化スズ、酸化鉄、酸化亜鉛、硼酸亜鉛の中から選ばれた少なくとも1種の難燃助剤1~10重量部を含有することを特徴とする難燃性ポリアミド樹脂組成

物。

【0014】本発明で用いられる結晶性ポリアミド樹脂とは(I)炭素数6~18の脂肪族アルキレンジアミンとテレフタル酸から合成される脂肪族アルキレンテレフタルアミド単位、(II)炭素数6~18の脂肪族アルキレンジアミンとイソフタル酸から合成される脂肪族アルキレンイソフタルアミド単位、または、炭素数6~18の脂肪族アルキレンジアミンと炭素数4~18の脂肪族アルキレンジカルボン酸からなる縮合物、(III)ラクタム類、または、炭素数5~18の脂肪族アミノカルボン酸成分単位からなり、(I)または、(I)および(I I)を必須成分とする縮合物である。

【0015】炭素数6~18の脂肪族アルキレンジアミンの具体例としては、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 13-ジアミノトリデカン、1, 14-ジアミノテトラデカン、1, 15-ジアミノペンタデカン、1, 16-ジアミノヘキサデカン、1, 17-ジアミノヘプタデカン、1, 18-ジアミノオクタデカンな

どがある。

【0016】炭素数4～18の脂肪族アルキレンジカルボン酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、オクタデカン二酸などがある。

【0017】ラクタム類の具体例としては、 ϵ -カプロラクタム、 γ -エナントラクタム、 η -カプリルラクタム、 ω -ラウロラクタムなどがある。

【0018】また、炭素数5～18の脂肪族アミノカルボン酸の具体例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などがある。本発明の結晶性ポリアミド樹脂は、(I)または、(I)および(II)を必須成分として含み、かつ、融点(T_m)が270℃以上である結晶性ポリアミド樹脂であり、(I)が単独であっても良いし、(I)/(II)、(I)/(III)の2元共重合ポリアミド、または、(I)/(II)/(III)の3元共重合ポリアミドでも良い。

【0019】ここで用いられる結晶性ポリアミド樹脂の重合度については特に制限がなく、通常、相対粘度(ポリマ1gを98%濃硫酸100mlに溶解し、25℃で測定。以下、同様)が1.5～5.0にあるものを任意に用いることができる。

【0020】本発明において用いられる難燃剤は、臭素化スチレンモノマから製造した前記構造単位を主要構成成分とする数平均分子量(M_n)が $1 \times 10^3 \sim 30 \times 10^4$ 、重量平均分子量(M_w)が $2 \times 10^3 \sim 120 \times 10^4$ のポリ臭素化スチレンである。

【0021】一般には、スチレンモノマをラジカル重合またはアニオン重合し、得られたポリスチレンを臭素化することによって製造される臭素化ポリスチレンを配合するが、この臭素化ポリスチレンは成形滞留時の機械的特性の低下や色調の悪化が大きいので、本発明においては、臭素化スチレンモノマを重合したポリ臭素化スチレンを用いることが必須である。

【0022】このポリ臭素化スチレンは、通常、ラジカル重合またはアニオン重合、好ましくはラジカル重合によって製造される。

【0023】上記一般式で示され、本発明で用いられるポリ臭素化スチレンは二臭素化スチレン単位を60重量%以上含有しているものが好ましく、70重量%以上含有しているものが特に好ましい。二臭素化スチレン以外に一臭素化スチレンおよび/または三臭素化スチレンを40重量%以下、好ましくは30重量%以下共重合したポリ臭素化スチレンである。

【0024】このポリ臭素化スチレンの M_n は $1 \times 10^3 \sim 30 \times 10^4$ 、 M_w は $2 \times 10^3 \sim 120 \times 10^4$ 、好ましくは M_n が $1 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$ 、 M_w が $2 \times 10^4 \sim 120 \times 10^4$ 、特に好ましくは M_n が $1 \times 10^4 \sim 15 \times 10^4$ 、 M_w が $2 \times 10^4 \sim 60 \times 10^4$ である。

【0025】また、 M_w/M_n の比は1.5～5.0が好ましく、2.0～4.0が特に好ましい。

【0026】 M_n が 1×10^3 未満であったり、 M_w が 2×10^3 未満では、成形品の機械的特性やハンダ耐熱性の低下が大きく好ましくない。一方、 M_n が 30×10^4 より大きかったり、 M_w が 120×10^4 より大きいときには、本発明の組成物の流動性が不良となり好ましくない。

【0027】また、ポリ臭素化スチレンは見かけ密度1.0g/cm³以上、かため密度1.1g/cm³以上が好ましく、見かけ密度1.1g/cm³以上、かため密度1.2g/cm³以上が特に好ましい。

【0028】さらにポリ臭素化スチレンはポリアミド樹脂組成物中に平均径20 μ m以下、好ましくは10 μ m以下で分散していることが好ましい。

【0029】なお、この数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフを用いて測定した値であり、ポリスチレン分子量基準の相対値である。

【0030】このポリ臭素化スチレンの添加量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.5～60重量部であり、好ましくは1～20重量部、特に好ましくは2～15重量部である。0.5重量部未満では難燃効果が不十分であり、60重量部より多いときには機械的、熱的特性が低下するため好ましくない。

【0031】本発明のポリアミド樹脂組成物において難燃剤以外に酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、酸化スズ、酸化鉄、酸化亜鉛、硼酸亜鉛の中から選ばれた少なくとも1種の難燃剤を使用する必要があり、特にアンチモン酸ソーダ、とりわけ550℃以上の高温で熱処理した実質的に無水のアンチモン酸ソーダが好ましい。

【0032】また、本発明の難燃剤の添加量は1～10重量部であり、好ましくは2～8重量部である。

【0033】本発明においては、各種充填剤を添加することができる。充填剤の量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して0～200重量部であり、ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、石コウ繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、スチール繊維、セラミックス繊維、ボロンウィスカ繊維、マイカ、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレイ、ワラストナイト、酸化チタンなどの繊維状、粉状、粒状、あるいは、板状の無機フィラーおよび他のポリマー繊維(炭素繊維)などが挙げられる。

【0034】上記充填剤中、ガラス繊維が好ましく使用される。ガラス繊維には長繊維タイプ、短繊維タイプのチョップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができるが、ガラス繊維の平均繊維径は、成形品の表面外観、成形性向上の点のみならず難燃

性の点で3以上15 μ m未満、特に3以上11 μ m未満、さらに3以上8 μ m未満が好適である。

【0035】また、ガラス繊維の長さは30以上10⁴ μ m未満、特に1,000以上4,000 μ m未満である。

【0036】平均繊維径が15 μ mより大きいと成形性が低下し、表面外観が不良となり、難燃性の点でも好ましくない。充填剤の添加量はポリアミド樹脂100重量部に対して、好ましくは5~200重量部、特に好ましくは15~150重量部である。

【0037】また、ガラス繊維はエチレン/酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよく、またシラン系、チタネート系などのカップリング剤、その他の表面処理剤で処理されていてもよい。

【0038】本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない程度の範囲で、酸化防止剤および熱安定剤（たとえばヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体、ヨウ化銅、ヨウ化カリウムなど）、紫外線吸収剤（たとえばレゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系など）、滑剤および離型剤（モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリアルアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど）、染料（たとえばニグロシンなど）および顔料（たとえば硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど）を含む着色剤、可塑剤、帯電防止剤などの通常の添加剤や他の熱可塑性樹脂を添加して、所定の特性を付与することができる。

【0039】また、本発明の難燃剤以外に臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化エポキシポリマ、臭素化ポリスチレンまたはオリゴマヤリン化合物などの難燃剤を併用添加してもよい。

【0040】本発明のポリアミド樹脂組成物は熔融混練することが好ましく、熔融混練には公知の方法を用いることができる。たとえば、バンパリーミキサー、ゴムローラー類、ニーダー、単軸もしくは2軸押出機などを用い、200~370℃の温度で熔融混練して組成物とすることができる。

【0041】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳述するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0042】なお、各評価については、次に述べる方法にしたがって測定した。

【0043】（1）垂直燃焼試験

以下に示すUL-94規格の規定に準じて行った。

【0044】試験片の上端をクランプで止めて試験片を垂直にセットし、下端から所定の炎を用いて10秒間当てて離し、試験片の燃焼時間（1回目）を測定する。消

化したら直ちに下端から炎を10秒間当てて離し、試験片の燃焼時間（2回目）を測定する。上記の操作を計5片について行い、計10個のデータを得る。

【0045】10個のデータのうち最大値をM、合計をTとする。Mが10秒以下、Tが50秒以下で試験片がクランプまで燃え上がらず、溶融物がおちて、下の綿を発火させなければV-0相当。Mが30秒以下、Tが250秒以下で試験片がクランプまで燃え上がらず、溶融物がおちて、下の綿を発火させなければV-1相当。Mが30秒以下、Tが250秒以下で試験片がクランプまで燃え上がらず、溶融物がおちて、下の綿を発火してしまつたらV-2相当。

【0046】（2）成形品外観

燃焼試験片を射出成形し、成形片表面の肌荒れ、気泡、色調などを見た。結果を次の記号で示した。

○：光沢があり表面が平滑である。

△：光沢は落ちるが表面が平滑である。

×：光沢もなく表面がザラザラである。

【0047】（3）加熱減量

セイコー電子工業（株）製、TG/DTA-200型を用いて、昇温速度20℃/min、N₂ 70ml/minで380℃での加熱減量を測定した。

【0048】

○：1.0wt%以下

△：1.0~3.0wt%

×：3.0wt%以上

【0049】（4）融点（T_m）

DSC（PERKIN-ELMER 7型）を用い、サンプル8~10mgを昇温速度20℃/minで測定して得られた融解曲線の最大値を示す温度を（T_m-1）とする。サンプル8~10mgを昇温速度20℃/minで加熱し（T_m-1）+20℃で5分間保持し、次に、20℃/minの降温速度で30℃まで冷却し、5分間保持した後、再び昇温速度20℃/minで加熱し（T_m-1）+20℃まで加熱する。この時の融解曲線の最大値を示す温度を（T_m）とした。

【0050】実施例1~12

ヘキサメチレンテレフタラミドとヘキサメチレンアジパミドからなる共重合ポリアミド（以下、6T/66という）の共重合比率が65/35重量%、ヘキサメチレンテレフタラミドとカプロアミドからなる共重合ポリアミド（以下、6T/6という）の共重合比率が75/25重量%、ヘキサメチレンテレフタラミドとヘキサメチレンイソフタラミドからなる共重合ポリアミド（以下、6T/6Iという）の共重合比率が65/35重量%、ドデカメチレンテレフタラミド（以下、12Tという）、ヘキサメチレンテレフタラミドとヘキサメチレンイソフタラミドとアミノドデカン酸からなる共重合ポリアミド（以下、6T/6I/12という）の共重合比率が69/18/13重量%、オクタメチレンテレフタラミドと

ヘキサメチレンイソフタリドからなる共重合ポリアミド（以下、8T/6Iという）の共重合比率が80/20重量%の6水準のポリアミドおよびコポリアミドのペレット、長さ3mm直径13 μ mのガラス繊維チョップドストランド、難燃剤として、二臭素化スチレンを80重量%、一臭素化スチレンを15重量%、三臭素化スチレンを5重量%含有したモノマを重合して得られた数平均分子量 10×10^4 、重量平均分子量 30×10^4 のポリ臭素化スチレン、難燃助剤として三酸化アンチモン、および、アンチモン酸ソーダを表1に示した割合で

混合し、次いで、30mm ϕ のバント式二軸スクルー押出機を用いて260~335 $^{\circ}$ Cのシリンダー温度条件で熔融混合した。その混合物を射出成形機により成形し、テストピースを作成した。

【0051】得られたテストピースを評価した結果を表1に示す。

【0052】これらの組成物は、耐熱性、難燃性、成形品外観のいずれも優れたものであった。

【0053】

【表1】

表1

		実施例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
コポリアミド	6T/66=65/35 (重量%)	51	42	84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	6T/6=75/25	-	-	-	36	48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	6T/6I=65/35 (重量%)	-	-	-	-	-	56	36	42	-	-	-	-	-	-	-	-
	12T	-	-	-	-	-	-	-	-	55	58	-	-	-	-	-	-
	6T/6I/13=69/18/13 (重量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	42	46	68	-	-	-
ガラス繊維	8T/6I=80/20 (重量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	52	42	38
	(重量%)	30	40	25	50	30	25	80	40	30	20	40	30	10	30	40	50
	ポリ臭素化スチレン (重量%)	15	15	7	12	18	16	3	15	12	8	15	20	17	16	15	10
難燃剤	三酸化アンチモン (重量%)	4	3	-	2	4	3	1	-	3	-	3	4	5	-	3	2
	アンチモン酸ソーダ (重量%)	-	-	4	-	-	-	-	3	-	4	-	-	-	2	-	-
コポリアミドの融点 T_m (°C)		280	280	280	300	300	320	320	320	295	295	310	310	310	310	310	310
外観評価		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
加熱量		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
燃焼テスト (UL-94)	T (s)	12.0	10.9	9.5	9.8	12.1	12.7	14.5	9.7	12.5	13.8	14.0	11.3	13.2	12.1	14.3	14.5
	M (s)	1.7	1.2	1.0	1.2	1.8	1.9	2.3	1.1	1.9	2.1	2.2	1.4	1.8	1.6	2.3	2.6
	燃焼生 (UL-94)	V-0級	V-0級	V-0級	V-0級	V-0級	V-0級	V-0級	V-0級	V-0級	V-0級	V-0級	V-0級	V-0級	V-0級	V-0級	V-0級

【0054】比較例1～8

実施例で使用したポリアミドおよびコポリアミド、ガラス繊維および三酸化アンチモンを用い、難燃剤として臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネート、パークロロシクロペンタデカン及び臭素化エポキシについて、実施例1～12と同様の方法でテストピースを作成し評価した結果を表2に示す。

【0055】難燃剤として臭素化ポリカーボネートを使

用したものは溶融混合する段階で(6T/66=65/35、6T/6=75/25、6T/6I=65/35重量%のコポリアミド)熱分解、発泡が著しく良好なテストピースが得られなかった。(比較例1、2、3)パークロロシクロペンタデカンを使用したものは溶融混合時の温度が高いと(12T、6T/6I/12=69/18/13重量%のコポリアミド)熱分解が著しく良好なペレットが得られなかった。(比較例5、6)

臭素化エポキシを使用したものは溶融混合する段階でゲル化による増粘が著しく、良好なペレットが得られなかった。(比較例7)

臭素化ポリスチレンを使用したものは加熱減量が3.0 wt %以上であり目的とする物性は得られなかった。

(比較例4)

ポリ臭素化スチレンをコポリアミドに対し0.5重量部以下使用したものはV-0規格には不合格なレベルであり目的とする物性は得られなかった。(比較例8)

【表2】

表2

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
コポリアミド	6T/66=65/35 (重量%)	50	-	-	-	-	-	-	-
	6T/6 = 75/25 (重量%)	-	-	-	-	-	-	50	-
	6T/6I=65/35 (重量%)	-	-	-	-	50	-	-	-
	12T	-	-	-	-	-	50	-	50
	6T/6I/12 = 60/10/30 (重量%)	-	-	50	-	-	-	-	-
	8T/6I=80/20 (重量%)	-	50	-	50	-	-	-	-
ガラス繊維 (重量%)		30	30	30	30	30	30	30	20
難燃剤	ポリ臭素化スチレン (重量%)	-	-	-	-	-	-	-	0.2
	臭素化ポリスチレン ¹⁾ (重量%)	-	-	-	7	-	-	-	-
	臭素化ポリカーボネート ²⁾ (重量%)	7	7	7	-	-	-	-	-
	パークロロシクロペンタデカン ³⁾ (重量%)	-	-	-	-	7	7	-	-
	臭素化エポキシ ⁴⁾ (重量%)	-	-	-	-	-	-	7	-
難燃助剤	三酸化アンチモン (重量%)	4	4	4	4	4	4	4	2.8
外観評価		不可	不可	不可	可	不可	不可	不可	可
加熱減量		-	-	-	x	-	-	-	-
燃焼テスト (1/16in)	T (s)	-	-	-	-	-	-	-	58.8
	M (s)	-	-	-	-	-	-	-	10.1
	燃焼性 (UL-94)	-	-	-	-	-	-	-	V-1B

注1) "パイロチェック" 68-PB (日産フェロ (株))

2) "FR-34" (三菱ガス化学 (株))

3) "テクロランプラス" (オキシデンタルケミカル (株))

4) "HR-128F" (日立化成 (株))

【0056】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物に

よって、高耐熱性、難燃性、成形表面外観の良好な射出成形品を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

C08L 25:18)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9166-4 J